

[美] J. M. 史密斯 H. C. 范奈司 著

化工热力学导论

第三版

化学工业出版社

81.10341
176(3)

化工热力学导论

第三版

[美] J. M. 史密斯 H. C. 范奈司 著

苏裕光 江礼科 王建华 译

3104508

化学工业出版社

本书是从化学工程的角度对热力学的论述。全书共分十三章。前五章主要介绍了本学科的基本内容，如热力学第一、二定律；流体的容量性质；热效应等。在此基础上，第六至第九章论述了流体的热力学性质；均相混合物的热力学性质；相平衡及化学反应平衡。第十章专门研究流体过程热力学。并在第十一章专门讨论在动力生产与冷冻过程最有效的利用能源问题。最后一章是在热力学基本理论的基础上讨论实际过程的热力学分析。

本书由苏裕光译第二、七、十、十一、十二、十三章，江礼科译第一、三、四、五、六章，王建华译第八、九章，并经谢秉仁教授校订。

本书理论概念严谨、观点明确，适用于化工及有关大专院校师生，亦可供化工有关部门科研、设计及生产技术人员参考。

J. M. Smith H. C. Van Ness
**INTRODUCTION TO CHEMICAL
ENGINEERING THERMODYNAMICS**

Third Edition

McGraw-Hill Book Company 1975

化工热力学导论

第三版

苏裕光 江礼科 王建华 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 27 $\frac{1}{4}$ 字数 688 千字 印数 1—9,000

1982 年 11 月北京第 1 版 1982 年 11 月北京第 1 次印刷

统一书号 15063·3319 定价 2.80 元

前 言

本教科书的目的，是从化学工程的角度对热力学作初步的论述。我们尽量使其内容做到既易为一般大学生所接受，同时又保持其正确的热力学分析的严谨性。

所以为化工人员编写专门的教材，其理由和过去二十五年发行的前两版没有什么不同。不管哪个学科，所应用的热力学原理都是相同的。不过，如果能利用学生对所选学的一门工程学科分支的兴趣的话，就有可能更有效地讲授这些抽象的原理。因此，讲解种种应用，说明热力学在化学工程上是用得上的，不仅能够激发学生的兴趣，而且还能达到更好地理解基本原理的目的。

书中的前两章介绍基本定义和第一定律在非流动过程与稳定流动过程中的应用。第三章和第四章讨论流体的压力-体积-温度性质和某些热效应，以便尽早地将第一定律应用到重要的工程问题上去。第二定律及其某些应用则在第五章讨论。前五章叙述了本学科的基础内容，因此在第六章和第七章便可以综合讲授纯流体和流体混合物的热力学性质。这些内容是运用热力学解决化工领域所特有的相平衡、化学平衡问题所必不可少的。后两类课题在第八章和第九章内详细阐述。最后四章的内容很少涉及化学方面的问题。但是，流体力学却是任何一个化学工程师的知识领域中的一个组成部分，因而在第十章将专门研究流动过程的热力学。在第十一章和第十二章中，我们将讨论动力的产生与冷冻过程，这是最有效利用有限能源至关紧要的论题。最后，在第十三章将讨论实际过程的热力学分析。这些内容与能量利用有关，并对热力学许多实践课题进行了评述。

虽然这本书包括了很多基本内容，但的确是相当全面的。因此，通过适当的选择章节，它可在大学二、三年级的各种课程中使用。同时，也可作为在实践部门工作的化学工程师的参考资料。

自从这本教科书的前两版发行以来，我们收到了许多教师和学生的有益的意见和批评，在此表示感谢。我们特别感谢 M. M. Abbott 教授，他阅读了第三版主要修改部分，并提出了许多建设性的意见。

J. M. 史密斯
H. C. 范奈司

81.10341
176(3)

化工热力学导论

第三版

[美] J. M. 史密斯 H. C. 范奈司 著

苏裕光 江礼科 王建华 译

31004508

化学工业出版社

本书是从化学工程的角度对热力学的论述。全书共分十三章。前五章主要介绍了本学科的基本内容，如热力学第一、二定律；流体的容量性质；热效应等。在此基础上，第六至第九章论述了流体的热力学性质；均相混合物的热力学性质；相平衡及化学反应平衡。第十章专门研究流体过程热力学。并在第十一章专门讨论在动力生产与冷冻过程最有效的利用能源问题。最后一章是在热力学基本理论的基础上讨论实际过程的热力学分析。

本书由苏裕光译第二、七、十、十一、十二、十三章，江礼科译第一、三、四、五、六章，王建华译第八、九章，并经谢秉仁教授校订。

本书理论概念严谨、观点明确，适用于化工及有关大专院校师生，亦可供化工有关部门科研、设计及生产技术人员参考。

J. M. Smith H. C. Van Ness
**INTRODUCTION TO CHEMICAL
ENGINEERING THERMODYNAMICS**

Third Edition

McGraw-Hill Book Company 1975

化工热力学导论

第三版

苏裕光 江礼科 王建华 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 27 $\frac{1}{4}$ 字数 688 千字 印数 1—9,000

1982 年 11 月北京第 1 版 1982 年 11 月北京第 1 次印刷

统一书号 15063·3319 定价 2.80 元

前 言

本教科书的目的，是从化学工程的角度对热力学作初步的论述。我们尽量使其内容做到既易为一般大学生所接受，同时又保持其正确的热力学分析的严谨性。

所以为化工人员编写专门的教材，其理由和过去二十五年发行的前两版没有什么不同。不管哪个学科，所应用的热力学原理都是相同的。不过，如果能利用学生对所选学的一门工程学科分支的兴趣的话，就有可能更有效地讲授这些抽象的原理。因此，讲解种种应用，说明热力学在化学工程上是用得上的，不仅能够激发学生的兴趣，而且还能达到更好地理解基本原理的目的。

书中的前两章介绍基本定义和第一定律在非流动过程与稳定流动过程中的应用。第三章和第四章讨论流体的压力-体积-温度性质和某些热效应，以便尽早地将第一定律应用到重要的工程问题上去。第二定律及其某些应用则在第五章讨论。前五章叙述了本学科的基础内容，因此在第六章和第七章便可以综合讲授纯流体和流体混合物的热力学性质。这些内容是运用热力学解决化工领域所特有的相平衡、化学平衡问题所必不可少的。后两类课题在第八章和第九章内详细阐述。最后四章的内容很少涉及化学方面的问题。但是，流体力学却是任何一个化学工程师的知识领域中的一个组成部分，因而在第十章将专门研究流动过程的热力学。在第十一章和第十二章中，我们将讨论动力的产生与冷冻过程，这是最有效利用有限能源至关紧要的论题。最后，在第十三章将讨论实际过程的热力学分析。这些内容与能量利用有关，并对热力学许多实践课题进行了评述。

虽然这本书包括了很多基本内容，但的确是相当全面的。因此，通过适当的选择章节，它可在大学二、三年级的各种课程中使用。同时，也可作为在实践部门工作的化学工程师的参考资料。

自从这本教科书的前两版发行以来，我们收到了许多教师和学生的有益的意见和批评，在此表示感谢。我们特别感谢 M. M. Abbott 教授，他阅读了第三版主要修改部分，并提出了许多建设性的意见。

J. M. 史密斯
H. C. 范奈司

符 号 一 览 表

A	面积	M	Mach 准数
A	自由能 = $U - TS$	m	质量
a	加速度	N	化学物质数
a	活度	n	摩尔数
a_i	纯 i 的活度	P	压力
\hat{a}_i	溶液中组分 i 的活度	P_c	临界压力
B	第二维里系数	P_r	对比压力
C_p	定压热容	P_i	组分 i 的分压 $\equiv y_i P$
C_v	定容热容	P^{sat}	蒸气压
D	直径	Q	热量
E	能(一般)	R	通用气体常数
E_k	动能	r	独立反应数
E_p	势能	S	熵
F	力	$\Delta S'$	剩余熵 $\equiv S' - S$
F	摩擦阻力	T	绝对温度, (K)或(R)
F	自由度	T_c	临界温度
f	摩擦因子	T_r	对比温度
f	混合物的逸度	T_0	环境温度
f_i	纯 i 的逸度	t	温度, ($^{\circ}\text{C}$)或($^{\circ}\text{F}$)
\hat{f}_i	溶液中组分 i 的逸度	t	时间
G	质量速度	U	内能
G	自由焓 = $H - TS$	u	速度
ΔG°	标准自由焓变化	V	体积
ΔG_r°	标准生成自由焓变化	V'	控制体积
g	重力加速度	V_c	临界体积
g_c	因次常数 = $1(\text{kg})(\text{m})/(\text{N})(\text{s})^2$ 或 32.1749 $(\text{lbm})(\text{ft})/(\text{lbf})(\text{s})^2$	V_r	对比体积
H	焓 = $U + PV$	$\Delta V'$	剩余体积 $\equiv V' - V$
$\Delta H'$	剩余焓 $\equiv H' - H$	W	功
ΔH°	标准焓变化	W_s	流动过程的轴功
ΔH_r°	标准生成热	x	品质
ΔH_c°	标准燃烧热	x_i	组分 i (一般)以及液相中组分 i (特殊)的摩尔分率
K_i	相平衡的 $K = y_i/x_c$	y_i	气相或汽相中组分 i 的摩尔分率
K	化学平衡常数	Z	压缩因子 = PV/RT
k	亨利定律常数	Z_c	临界压缩因子 = $P_c V_c/RT_c$
L	长度	z	基准面以上高度
l	位移	α	相对挥发度
M	分子量	β	体积膨胀系数
M	热力学广度性质(一般)	γ	热容比 = C_p/C_v

[或 1(K)]等于 1.8(°F)[或 1.8(R)]。这四种温标间的关系示于图 1-1 中。在热力学中, 当没有指明是什么温度时, 那就意味着是绝对温度。

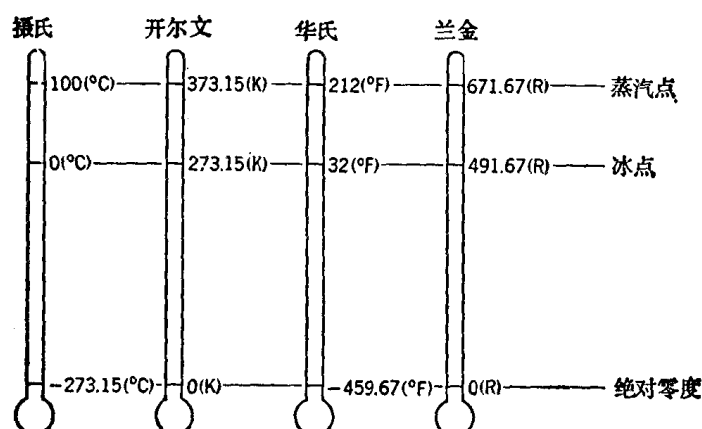


图 1-1 温标间的关系

例 1-3 表 1-2 所列为若干国际实用温标的温度下, 1(atm)的水、水银和氢以及 100(atm)的氢的比容。假定其中的每一种物质都用来作为温度计的流体, 并按照本节开始提出的方法标定冰点和蒸气点。为了确定这些温度计的优良程度, 试就所列数据计算出它们的真实温度读数是多少?

表 1-2

IPTS $t(^{\circ}\text{C})$	比 容 (cm) ³ / (g)			
	水	水银	H ₂ 1(atm)	H ₂ 100(atm)
-100	7053	76.03
0	1.00013	0.073554	11125	118.36
50	1.01207	0.074223	13161	139.18
100	1.04343	0.074894	15197	159.71
200	1.1590	0.076250	19266	200.72

解 用这种方法标定温度计时, 认为给定温度计的每一度都是由相同长度的标度表示的。这就相当于假定温度每改变一度时, 温度计使用的物质发生相同的容积或比容的变化。因此, 如果以水作为温度计的流体, 温度从 0(°C)上升到 100(°C)时, 它的比容变化为 $1.04343 - 1.00013 = 0.04330(\text{cm})^3$ 。如果假定在 0 和 100 之间 100 度内的容积变化可以等分的话, 那么, 每度的容积变化应为 $0.000433(\text{cm})^3/(\text{C})$ 。如果这个假定不合适, 该温度计的读数与国际实用温标比较就不符合。在采用水作为温度计的流体时, 从 0(°C)至 50(°C)时水的实际比容变化为 $1.01207 - 1.0013 = 0.01194(\text{cm})^3$ 。由于水温度计已取为每一度代表 $0.000433(\text{cm})^3$ 的比容变化, 水的比容变化 $0.01194(\text{cm})^3$ 时度数变化应为 $0.01194/0.000433$, 即 27.6 度。于是, 当实际温度为 50(°C)时, 水温度计读数将会是 27.6(度)。

200(°C)时, 水的实际比容为 $1.1590(\text{cm})^3$, 其从 0(°C)至 200(°C)的容积变化为 $1.1590 - 1.00013 = 0.1589(\text{cm})^3$ 。因此, 当真实温度为 200(°C)时, 水温度计的读数应为 $0.1589/0.000433 = 368(\text{度})$ 。表 1-3 给出了采取同样方法计算得到的所有结果。

表 1-3

IPTS $t(^{\circ}\text{C})$	温 度 读 数			
	水	水银	H ₂ 1(atm)	H ₂ 100(atm)
-100	-100.0	-102.3
0	0	0	0	0
50	27.6	49.9	50.0	50.4
100	100	100	100	100
200	368	201	199.9	199.2

应当注意, 由于每一种温度计都是在摄氏温度 $0(^{\circ}\text{C})$ 和 $100(^{\circ}\text{C})$ 标定的, 所以在这两个温度下都能读出真实的摄氏温度。但在其余的各温度点上, 各温度计的读数都和真实的温度不同。水似乎是一种特别不好的测温流体。反之, 水银是一种良好的测温流体, 这就是它被广泛用于温度计的原因。1(atm) 的氢固然是一种很好的测温流体, 但一般不实用。100(atm) 的氢则很不令人满意。

1-8 辅 助 量

另外还有许多变量是根据 1-2 节至 1-7 节所讨论的五个基本量确定的。这样一些辅助量是为方便计而采用的。其中的某些量, 例如容积, 使用得如此普遍, 几乎不需要怎样讨论。另外一些量, 例如内能和焓, 是热力学上特有的一些量, 需要作一些详细的说明。

1-9 容 积

容积是表示三个长度积的一种量。一物质的容积, 如象它的质量一样, 与所讨论的物质质量有关。在另一方面, 比容 V , 则定义为每单位质量的容积, 或每摩尔物质的容积, 因此, 它与所讨论物质的总量无关。密度 ρ 是比容的倒数。

1-10 压 力

流体对表面的压力 P , 定义为流体作用于单位表面积的法向力。如果力按(N)度量, 面积按 $(\text{m})^2$ 度量, 则压力的单位为每平方米牛顿, 即 $(\text{N})/(\text{m})^2$, 称为帕斯卡(Pascal), 它是国际单位制的基本单位。在英制工程单位制中, 最普遍的压力单位为每平方英寸磅力, 即(psi)。压力量度的原始标准, 就是直接以此定义为根据的。已知的力与作用于已知面积的流体压力相平衡。根据定义, 压力等于作用力除以被作用的面积, 即 $P = F/A$ 。用这种方法测量压力的装置称为静重表。图 1-2 所示即为静重表的一种简单设计。活塞要与圆筒仔细配合使其余隙很小。往盘上添加重物, 直到使活塞上升的油压为施于活塞的重力所平衡而把活塞、盘及重物都托住为止。根据方程式 (1-1), 此重力为 $F = mg/g_c$, 式中 m 为活塞、盘及重物的质量, g 为重力加速度。油的压力为:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{Ag_c}$$

式中 A 为活塞的截面积。常用的压力表, 例如 Bourdon 压力表, 可采取对比的方法用静重表进行校正。

压力还常常按照在重力作用下的流体柱高来度量。因此，水银压力计的压力读数为英寸(in)或毫米(mm)水银柱。要把它换算成单位面积上的力时，须按重力作用于水银柱的力来考虑。按照方程式(1-1)，

$$F = \frac{mg}{g_c}$$

式中 g 为重力加速度。水银柱的质量由下式给出：

$$m = Ah\rho$$

式中 A 为水银柱的截面积， h 为水银柱高， ρ 为水银的密度。将上述二式合并消去 m ，则得：

$$\frac{F}{A} = P = h\rho\frac{g}{g_c}$$

由于水银的密度是温度的函数，与一定水银柱高相对应的压力也和水银的温度有关。如果温度没有指明，则按 $0(^{\circ}\text{C})$ 考虑。

另一个常用的压力单位是大气压，它是由作用于地面上的空气的重力导出来的。由于这是一个可变量，所以习惯上采用标准大气压^①，它等于 $14.696(\text{lb}_f)/(\text{in})^2$ ，或在标准重力场中 $0(^{\circ}\text{C})$ 时的 $29.921(\text{in})$ 水银柱。

大多数压力表的读数，都是所测压力和周围大气压力之差。这样的读数称为表压。加上气压计的压力就是总压力或绝对压力。在热力学的计算中，一定要采用绝对压力。

例 1-4 用活塞直径为 $1(\text{cm})$ 的静重表非常准确的测量压力。在特定的情况下与它平衡的质量(包括活塞和盘在内)为 $6.14(\text{kg})$ 。如果重力加速度为 $9.82(\text{m})/(\text{s})^2$ ，测得的表压应是多少？如果气压计的压力为 $748(\text{mmHg})$ ，它的绝对压力又是多大？

解 作用于活塞、盘和重物的重力为：

$$F = \frac{mg}{g_c} = \frac{(6.14)(9.82)}{1} = 60.295(\text{N})$$

$$\text{表压} = \frac{F}{A} = \frac{(60.295)}{\left(\frac{1}{4}\right)(\pi)(1)^2} = 76.77(\text{N})/(\text{cm})^2$$

$$\begin{aligned} \text{绝对压力} &= 76.77 + (748)(0.013332) \\ &= 86.74(\text{N})/(\text{cm})^2 \text{ 或 } 8.56(\text{atm}) \end{aligned}$$

例 1-5 一水银压力计在 $80(^{\circ}\text{F})$ 时的读数为 $23.82(\text{in})$ 。重力加速度为 $32.10(\text{ft})/(\text{s})^2$ 。该水银柱高相当于多大的大气压力？

解 由上文中的方程式： $P = h\rho g/g_c$ 计算。在 $80(^{\circ}\text{F})$ 时，水银密度为 $13.53(\text{g})/(\text{cm})^3$ 或 $(13.53)(62.43)/1728(\text{lb}_m)/(\text{in})^3$ 。因此，

^① 标准大气压的基本定义是 $101325(\text{N})/(\text{m})^2$ 。巴(bar)是和国际单位制平行的单位，等于 $10^5(\text{N})/(\text{m})^2$ 或 $0.9869(\text{atm})$ 。1 真空单位(torr)等于在标准重力场中 $0(^{\circ}\text{C})$ 时 $1(\text{mm})$ 水银柱的压力或 $133.322(\text{N})/(\text{m})^2$ 。

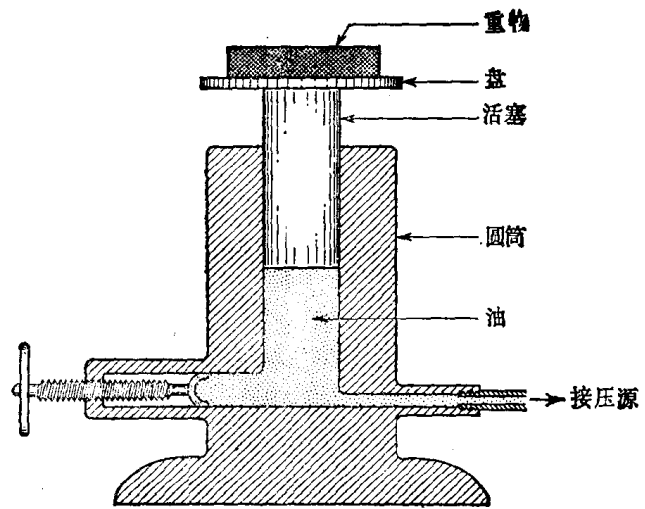


图 1-2 静重表

$$P = \left[\frac{(23.82)(13.53)(62.43)}{1728} \right] \left(\frac{32.10}{32.174} \right)$$

$$= 11.62(\text{psi}) \quad \text{即 } 0.790(\text{atm})$$

1-11 功

作用力通过一距离就做功 W 。做功的量由下式定义：

$$dW = F dl \quad (1-3)$$

式中 F ，是作用在位移 dl 方向的分力。如果是有限过程所作的功，必须对此式进行积分。

在工程热力学中，有一种主要类型的功，它是由于流体容积变化产生的。让我们考察一下流体在汽缸中由于活塞移动而产生的压缩或膨胀。活塞作用于流体的力等于活塞面积和流体压力的乘积。活塞的位移等于流体的容积变化除以活塞的面积。所以，方程式(1-3)变为：

$$dW = P A d \frac{V}{A}$$

或者，由于 A 为一定，故

$$dW = P dV \quad (1-4)$$

积分上式得到，

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1-5)$$

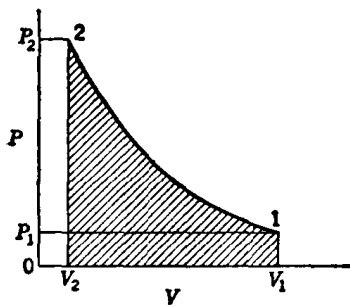


图 1-3 P - V 图

(1-5) 式是一种有限压缩过程或膨胀过程做功的表达式[●]。这类功可用图 1-3 所示的压力-容积 (PV) 图上的面积来表示。初始容积 V_1 ，压力 P_1 的气体，循着 1 至 2 的途径被压缩到压力 P_2 ，容积 V_2 。该途径将过程中任何点的压力与容积关联起来。过程所需的功由 (1-5) 式给出。并可用图 1-3 上整个途径下面直到零压的面积来表示。国际单位制的功单位为牛顿-米，称为焦耳(J)，在英制工程单位制中，常用的功单位为英尺-磅力(ft-lb_f)。

1-12 能

能这一概念是经过几百年的时间才慢慢发展起来的，最终导致了 1850 年左右能量守恒原理的建立。这一原理在力学上的应用，最早出现在 Galileo(1564-1642) 和 Isaac Newton (1642-1726) 的著作中。实际上，只要用方程式把功定量的表示为力和位移的乘积，就会根据牛顿第二运动定律自然地得出能的概念。在 1826 年以前还没有这种概念，它是由法国数学家 J. V. Poncelet 在法国工程师 G. G. Coriolis 的启发下提出来的。在当时及其以后的一些年内，对力学科学的解释还是模糊的。“力”这个词，牛顿不但在运动定律中从概念上作了阐述，而且还把它应用在我们现在定义的功、势能和动能这些量上。除牛顿运动定律外，这一模糊概念曾在一些时候阻碍着力学一般原理的发展。

把功作为定量的，严密的物理统一体来定义，就可以导出几个有用的关系式，如果质量为 m 的物体受力 F 的作用，其加速度和力的关系就可以用方程式(1-1)表示。当微分时间间隔为 dt 时，物体的位移为 dl 。力 F 做的功由方程式(1-3)给出，将其和(1-1)式结合就变为，

● 其应用上的限制，见 2-9 节。

$$dW = \frac{ma}{g_c} dl$$

根据定义, 加速度为

$$a = \frac{du}{dt}$$

式中 u 为物体的速度。因此,

$$dW = \frac{mdu}{g_c} dl$$

此式可以写成:

$$dW = \frac{m}{g_c} \frac{dl}{dt} du$$

由于速度的定义是:

$$u = \frac{dl}{dt}$$

所以功的表达式变为:

$$dW = \frac{m}{g_c} u du$$

现在, 可以根据速度由 u_1 到 u_2 的有限变化对此式进行积分:

$$W = \frac{m}{g_c} \int_{u_1}^{u_2} u du = \frac{m}{g_c} \left(\frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2} \right)$$

即

$$W = \frac{mu_2^2}{2g_c} - \frac{mu_1^2}{2g_c} = \Delta \frac{mu^2}{2g_c} \quad (1-6)$$

(1-6)式中的变量 $mu^2/2g_c$ 有好几个名称。但只有 Lord Kelvin^① 在 1856 年建议的动能是现在所通常采用的。

因此, 根据定义,

$$E_k = \frac{mu^2}{2g_c} \quad (1-7)$$

这个变量的重要性早就为英国物理学家 Thomaos Young 所重视, 他在 1807 年便把它简称为能量, 第一个记载了“能量”这个词。(1-6)式表明, 将物体从初速 u_1 加速到终速 u_2 所做的功等于该物体的动能变化。反之, 如果一运动着的物体因阻力作用而减速, 该物体所做的功等于它的动能变化。在国际单位制中, g_c 为 1, 动能则为 $\frac{1}{2}mu^2$ 。在英制工程单位制中, g_c 值为 32.1740, 其单位为 $(lb_m)(ft)/(lb_f)(s)^2$ 。因此, 在英制工程单位制中的动能单位为:

$$E_k = \frac{mu^2}{2g_c} = \frac{(lb_m)(ft)^2/(s)^2}{(lb_m)(ft)/(lb_f)(s)^2} = (ft lb_f)$$

这就是功的单位。从(1-6)式可以清楚地看出。如果方程式中不包含 g_c , 它的因次关系就不一致。

如果质量为 m 的物体从最初的高度 z_1 被升举到最终的高度 z_2 , 作用于物体的上举力至少应等于物体的重量, 使之上升 $z_2 - z_1$ 的距离。由于物体的重量就是作用于它的重力, 所以, 方程式(1-1)可给出需要的最小力:

$$F = \frac{1}{g_c} ma = \frac{1}{g_c} mg$$

式中 g 为重力加速度。升举物体需要的最小功是该力和高度变化的乘积:

$$W = F(z_2 - z_1) = m \frac{g}{g_c} (z_2 - z_1)$$

^① 英国物理学家 Lord Kelvin 或 William Thomson (1824—1907) 和德国物理学家 Rudolf Clausius (1822—1888) 同时奠定了现代热力学科学的基础。

$$\text{即} \quad W = mz_2 \frac{g}{g_c} - mz_1 \frac{g}{g_c} = \Delta \left(\frac{mzg}{g_c} \right) \quad (1-8)$$

由方程式(1-8)可知, 升举物体时对物体所做的功, 等于变量 $mz(g/g_c)$ 在数量上的变化。反之, 如果物体克服等于它重量的阻力降落, 物体所做的功等于变量 $mz(g/g_c)$ 在数量上的变化。方程式(1-8)在形式上和方程式(1-6)相似, 二者都表明做的功等于描述物体与环境相对关系的变量的变化。在每种情况所做的功, 都能够按逆过程进行回收, 并使物体恢复到它的原来状态。这种观察的结果, 自然会使人想到, 如果使物体加速或升高而对其做的功又可以回收的话, 那么, 该物体必然具有依靠它的速度或高度做功的本领或能力。这一概念在刚体力学中证明是如此有用, 以致可把物体做功的本领命名为能量(Energy)。Energy 这个字来源于希腊文, 意思是“内功”。因此, 我们把加速一物体做的功说成是它的动能发生的变化, 即

$$W = \Delta E_k = \Delta \left(\frac{mu^2}{2g_c} \right)$$

把升举一物体对它做的功说成是它的势能发生的变化, 即

$$W = \Delta E_p = \Delta \left(\frac{mzg}{g_c} \right)$$

于是, 势能定义为

$$E_p = mz \frac{g}{g_c} \quad (1-9)$$

势能(potential energy)这个术语, 是由苏格兰工程师 William Rankine(1820—1872)在 1853 年首先提出来的, 并得到了普遍的采用。

对任何物理过程的研究, 总是希望找出或确定一些与过程变化无关而保持恒定的变量。质量就是这样的变量之一, 它在力学的发展中早已得到公认。质量守恒定律在科学领域中作为通则使用, 意味着应当还有意义相同的守恒原理存在。因此, 能量概念的发展, 必然会导致机械过程中能量守恒原理的发现。如果一物体被升举时获得能量的话, 那么, 我们就有理由认为该物体在用此能量实际做功之前, 保持或贮备着此能量。仿此, 如果一被升举的物体自由降落时, 它应当得到与所失势能相等的动能, 且做功的能力保持不变。由此便可以写出自由降落物体的表达式为:

$$\Delta E_k + \Delta E_p = 0$$

$$\text{或} \quad \frac{mu_2^2}{2g_c} - \frac{mu_1^2}{2g_c} + \frac{mz_2g}{g_c} - \frac{mz_1g}{g_c} = 0$$

此方程式的正确性, 已得到无数的实验证实。能量守恒原理在自由落体上的成功应用, 使它成为一切纯机械过程的通则。证明这一通则的充分实验证据是很容易得到的。

除动能和势能外, 还可能存在着其他形式的机械能。最明显一种形式或许是形变势能。当一弹簧被压缩时靠外力做功。由于被压缩的弹簧能够克服阻力伸开而做功, 所以, 该弹簧具有做功的能力。这是一种变形的势能。拉紧的橡胶带或在弹性范围内变形的金属棒同样存在这种变形的势能。

为了扩大力学中能量守恒原理的普遍性, 我们把功本身看做是能的一种形式比较方便。很明显, 这是完全允许的, 因为已经表明动能和势能的变化都等于产生动能和势能时所做的功 [式(1-6)和(1-8)]。但是, 功是转移中的能量, 绝对不应把它看做是存在于物体中的一种能量。当做了功而别处同时又不是以功的形式出现时, 功已转变成其他形式的能。

把做功的或被做功的物体和它周围环境分离并区别开来，这对于热力学的研究是有帮助的。注意力集中的物体或集合体称为系统，其余的一切称为环境。在做功的时候，不是环境对系统做功，就是系统对环境做功。因此，能量的传递不是从环境传递给系统，就是系统传递给环境。只有在这种传递进行之际，能量才以功的形式存在。与之相反，动能和势能则与系统共存。但它们的数值却要以环境为基准来度量，即动能取决于相对于环境的速度，势能取决于相对于环境的高度。而动能和势能的变化则和此基准无关。

例 1-6 质量为 $5000(\text{lb}_m)$ 的一升降机，位于升降机井底以上 $25(\text{ft})$ 的高度。将它提升到距井底 $250(\text{ft})$ 时，升降机的缆绳断裂，升降机自由降落到井底时将撞击着一强力弹簧。该弹簧的设计是藉弹簧的掣器装置使升降机停在弹簧的最大受压位置。设整个过程都是无摩擦的，并采取 $g/g_c = 1(\text{lb}_f)/(\text{lb}_m)$ ，试计算：

- 以井底为基准时该升降机在最初位置的势能。
- 升举升降机做的功。
- 以井底为基准时该升降机在它最高位置的势能。
- 该升降机正好撞击着弹簧前的速度及动能。
- 压缩弹簧的势能。
- 按升降机与弹簧构成的系统在(1)过程开始时的能量，(2)升降机达到最高位置时的能量，(3)升降机正好撞击着弹簧前的能量，(4)升降机静止后的能量。

解 让下标 1 代表初始状态；下标 2 代表升降机达到最高位置时的状态，下标 3 代表升降机正好撞击着弹簧前的状态。

(a) 由方程式(1-9)，

$$E_{P1} = mz_1 \frac{g}{g_c} = (5000)(25)(1) = 125000(\text{ft lb}_f)$$

$$(b) \quad W = \int_{z_1}^{z_2} F dl = \int_{z_1}^{z_2} \frac{mg}{g_c} dl = m \frac{g}{g_c} (z_2 - z_1) \\ = (5000)(1)(250 - 25) = 1125000 \quad (\text{ft lb}_f)$$

$$(c) \quad E_{P2} = mz_2 \frac{g}{g_c} = (5000)(250)(1) = 1250000 \quad (\text{ft lb}_f)$$

应当注意， $W = E_{P2} - E_{P1}$

(d) 根据机械能的守恒原理，我们可以写出过程由状态 2 到状态 3 进行中的动能和势能的变化之和等于零，即

$$\Delta E_{K2 \rightarrow 3} + \Delta E_{P2 \rightarrow 3} = 0$$

亦即

$$E_{K3} - E_{K2} + E_{P3} - E_{P2} = 0$$

但 E_{K2} 和 E_{P3} 均为 0，所以

$$E_{K3} = E_{P2} = 1250000 \quad (\text{ft lb}_f)$$

因为

$$E_{K3} = mu_3^2 / 2 g_c, \text{ 则}$$

$$u_3^2 = \frac{2 g_c E_{K3}}{m} = \frac{(2)(32.174)(1250000)}{5000}$$

所以

$$u_3 = 127 \quad (\text{ft})/(\text{s})$$

$$(e) \quad \Delta E_{P\text{弹簧}} + \Delta E_{K\text{升降机}} = 0$$

由于弹簧的初始势能和升降机的最终动能都等于零，所以弹簧的最终势能必定等于升降机正好撞击着弹簧前的动能。因此弹簧的最终势能为 $1250000(\text{ft lb}_f)$ 。

(f) 如果将升降机和弹簧合在一起看成一个系统, 那么, 该系统最初的能量应等于升降机在其最初位置的势能, 即 $125000(\text{ft lb}_f)$ 。只有在系统与环境间进行功的传递时系统的总能量才会有改变。当升举升降机时, 环境对系统做功 $1125000(\text{ft lb}_f)$ 。在升降机到达最高位置时, 系统的能量变为 $125000 + 1125000 = 1250000(\text{ft lb}_f)$ 。其后的能量变化全都在系统内发生, 系统与环境间没有发生功的传递。因此, 系统的总能量保持不变而等于 $1250000(\text{ft lb}_f)$ 。从升降机因位置(高度)而具有的势能转变成升降机的动能, 再转变成成为弹簧的形变势能, 只不过是能的形式变化而已。

这个例子足以说明机械能量守恒定律的应用。但应当记住, 整个过程都是假定在无摩擦的情况下发生的。所得结果只有象这样的理想过程才是正确的, 对于实际发生的过程则是近似的。

在机械能守恒定律的发展期间, 一般并没有认识到热是能的一种形式, 而认为是一种称为热质的不灭的流体。这种概念确立得如此武断, 不承认在由摩擦产生的热和已经确立的各种形式的能之间有任何联系。事实上, 只是为了了解释观察到的有关热现象, 却硬赋予热质以极其离奇的性质。由于热质理论, 使得能量守恒定律只限于应用在无摩擦的机械过程上。象这样的限制再也不需要了, 因为现在已把热看成一样是转移中的能量。热为传递中能量的这个概念, 主要是基于英国曼彻斯特酿酒者 J. P. Joule(1818—1899)的典型实验, 到 1850 年以后的几年内才得到承认。这些实验将在第二章中详细讨论, 但首先要分析热的某些特性。

1-13 热

热是从热物体与冷物体接触变冷, 而冷物体变热的经验中认识到的。显然, 认为从热物体至冷物体传递着某种物质的概念是可以接受的, 我们把此某种物质称为热量 Q 。很早以来, 人们就在探索着热的本质, 由希腊哲学家提出的两种理论一直争论到近代。前面已经提到, 直到十九世纪中期, 最为普遍承认的一种理论, 就是把热看成是一种称为热质的无重量而不可灭的物质。另一种理论则主张热是以某种方式与运动相关联的物质, 它不是不可再分的微粒, 就是渗透在一切物质中的某种介质。在 17 世纪, 后一种观点得到了 Francis Bacon, Newton, Robert Boyle 以及其他一些学者的支持。没有能的概念, 这一观点是不可能得到解释的, 在十九世纪中期, 热的物质理论, 即热质理论已占了上风。但是, 也有少数的科学家坚持着另一观点。著名的有 Benjamin Thompson^①(1753—1814) 和 Humpkry Davy 男爵(1778—1829)。他们二人都提出了与热质理论相反的实验证据, 但他们的工作没有受到重视。加之能够说明热转变为功的极好例子——蒸汽机, 已经为 James Watt(1736—1819)完成, 并在那时就已经得到了广泛的使用。

Joseph Black(1728—1799) 在热的理论上取得了显著的进展, 他是苏格兰的一位化学家, 也是 James Watt 的一位合作者。在 Black 时期以前, 正象力和功未加区别一样, 热和温度也是未加区别的。把温度看成是度量物体中热质的一种量度, 把温度计的读数叫做“热的度数”。其实, 温度(temperature)这个词一直就具有已不通用的混合物或掺和物的意思。因此, 一定的温度就表示一定热质与物质的混合物或掺和物。Black 正确地认识到温度是一种必须与热量仔细区别开来的一种性质。同时他还用实验证明, 相同质量的不同物质在同一

^① 更著名的 Rumford 伯爵, 他生于 Woburn, Mass, 在美国革命战争期间对美国的事业抱有反感, 在欧洲渡过了他大部分成年时代。有关他的卓绝活动, 见 Egon Larsen, "An American in Europe", Philosophical Library, New York, 1953。

温度范围内加热时，其吸热能力不同。Black 也是潜热的发现者。尽管用热质理论解释这些现象有困难，但 Black 一生都支持这一理论。这个问题的争论直到十九世纪中期才停止。

热的能量概念早期拥护者之中，有德国的 Mohr, Mayer 和 Helmholtz; 丹麦的 Colding; 特别是英国的 James P. Joule 更是坚决的拥护者。焦耳提出了能够证明能量原理的实验论据，因而使能量守恒定律能够普遍化到热上去。热作为能的概念现已普遍承认，在现代热力学中则更是不言而喻了。

关于热的一个重要观察结果，就是热总是从高的温度流向低的温度。由此得出这样的概念，温度是以热的形式传递能量的推动力。更确切的来说，从一物体到另一物体的传热速率和这两物体间的温度差成正比；没有温度差就没有净的热量传递。从热力学的观点来说，要特别注意不能把热看成是贮存在物体内的能量。象功一样，它只是从一物体至另一物体或在系统与环境之间存在的一种传递中的能。当能以热的形式加之于一物体时，它不是以热的形式贮存，而是以构成物体的原子和分子的动能和势能来贮存。因此，在物质的原子理论建立以前，热的能量理论得不到发展是不奇怪的。

不管热量传递性质如何，人们往往依照热对物体的影响而知道该物体有热量传入或传出。大约在 1930 年以前，热的定量单位的定义事实上都是以单位质量水的温度变化为基准。因此，长期以来都把卡(calorie)定义为使一克水升高摄氏温度一度所必须传递给水的热量。英热单位 Btu，被定义为使一磅质量水升高华氏温度一度所必须传递给水的热量。尽管这些定义只是对热量单位量值提供了一种“感性量”，但能满足许多工程计算的要求，只是其准确度不够而已。这和用水实验的准确度有关，因而它们的准确度也随着测量日益精确而改变。同时，它们的准确度还和所选定的温升范围有关，因为升高水一度需要的热量随着温度变化而略有变化。现在，由于认识到了 cal(卡)和 Btu 就是能量单位而消除了这一困难，从而可以任意定义能量的基本单位而使其具有精确的标准。

能量的基本单位为焦耳，用符号(J)表示，属于国际单位制，它是由国际计量委员会全会通过，得到国际上承认的唯一单位。一焦耳定义为 $1(\text{N}\cdot\text{M})$ 它等于在 $1(\text{N})$ 力作用下位移一米距离所做的机械功。其他的一切能量单位都定义为焦耳的倍数，例如 1 ft lb_f 等于 $1.3558179(\text{J})$ 。

现在采用的卡，为热化学卡，定义为：

$$1\text{ 热化学卡} = 4.1840(\text{J})$$

与之相类似，英热单位 Btu 定义为：

$$1(\text{Btu}) = 1055.04(\text{J})$$

就大多数的工程功而言，采用下述近似的换算因子即可满足要求：

$$1(\text{Btu}) = 1055(\text{J}) = 252(\text{cal}) = 778(\text{ft lb}_f)$$

另一个有用的换算因子也是十分近似的：

$$1(\text{cal})/(\text{g}) = 1.8(\text{Btu})/(\text{lb}_m)$$

在附录 A 中，列出了范围广泛的换算因子。

习 题

1-1 使用例 1-3 中 $100(\text{atm})$ 氢的比容数据，检验充以 $100(\text{atm})$ 氢的温度计的读数。

1-2 准备用一静重表测量高达 $3000(\text{atm})$ 的压力。其活塞直径为 $\frac{1}{8}(\text{in})$ 。该静重表必须使用重物的总质量大约是多少？